

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 40 31 705 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 40 31 705.6
㉑ Anmeldetag: 6. 10. 90
㉒ Offenlegungstag: 9. 4. 92

⑤1 Int. Cl. 5:
G 03 G 9/097
C 09 D 5/46
C 09 D 5/03
C 09 D 7/12
B 05 D 1/12
C 03 C 17/32
C 04 B 41/83
D 21 H 17/33
// D 06 N 3/00, C 08 K
5/36

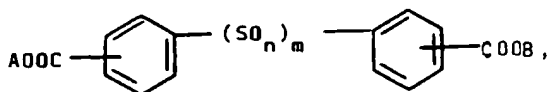
DE 40 31 705 A 1

⑦1 Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Macholdt, Hans-Tobias, Dr., 6100 Darmstadt, DE;
Nagl, Gert, Dr., 6369 Niederdorfelden, DE

⑤4 Aryl- und Alkylsulfid-, sulfoxid- oder -sulfonverbindungen als Ladungssteuermittel

⑤7 Verwendung von Arylsulfid-, sulfoxid- oder -sulfonverbindungen des strukturellen Typs



wobei m = 1, 2 oder 3 u. n = 0, 1 oder 2 u. A u. B ein Wasserstoff- oder Metallion, ein Ammonium-, Immonium-, Guanidiniumion oder ein Phosphonium-, Arsonium- oder Stilboniumion bedeuten, als Ladungssteuermittel für elektrophotographische Toner, Entwickler, Pulver oder Pulverlacke.

DE 40 31 705 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von speziellen Aryl- und Aralkylsulfid-, -sulfoxid- oder -sulfonverbindungen als Ladungssteuermittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern sowie als Ladungssteuermittel in Pulvern und Pulverlacken zur Oberflächenbeschichtung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen besonders hohe und konstante Ladungssteuereffekte und zeichnen sich durch die Einfachheit der Synthesebausteine und des Herstellungsverfahrens aus. Darüberhinaus zeigen diese Verbindungen sehr gute Temperaturstabilitäten und Dispergiereigenschaften.

Bei elektrophotographischen Aufzeichnungsverfahren wird auf einem Photoleiter ein "latentes Ladungsbild" erzeugt. Dies erfolgt beispielsweise durch Aufladung eines Photoleiters durch eine Coronaentladung und anschließende bildmäßige Belichtung der elektrostatisch aufgeladenen Oberfläche des Photoleiters, wobei durch die Belichtung der Ladungsfluß zur geerdeten Unterlage an den belichteten Stellen bewirkt wird. Anschließend wird das so erzeugte "latente Ladungsbild" durch Aufbringen eines Toner entwickelt. In einem darauffolgenden Schritt wird der Toner vom Photoleiter auf beispielsweise Papier, Textilien, Folien oder Kunststoff übertragen und beispielsweise mittels Druck, Strahlung, Hitze oder Lösungsmittelinwirkung fixiert. Der benutzte Photoleiter wird anschließend gereinigt und steht für einen neuen Aufzeichnungsvorgang zur Verfügung.

In zahlreichen Patentschriften wird die Optimierung von Tonern beschrieben, wobei u. a. der Einfluß des Tonerbindemittels (Variation von Harz/Harzkomponenten oder Wachs/Wachskomponenten), der Einfluß von Carriern (bei Zweikomponentenentwicklern) und Magnetpigmenten (bei Einkomponentenentwicklern) untersucht werden.

Ein Maß für die Tonerqualität ist seine spezifische Aufladung q/m (Ladung pro Masseinheit). Neben Vorzeichen und Höhe der elektrostatischen Aufladung ist vor allem das schnelle Erreichen der gewünschten Ladungshöhe und die Konstanz dieser Ladung über einen längeren Aktivierungszeitraum hinweg ein entscheidendes Qualitätskriterium. In der Praxis ist dies insofern von zentraler Bedeutung, als daß der Toner im Entwicklergemisch, bevor er auf den Photoleiter übertragen wird, einer erheblichen Aktivierzeit ausgesetzt sein kann, da er teilweise über einen Zeitraum der Herstellung von bis zu mehreren tausend Kopien im Entwicklergemisch verbleibt. Darüberhinaus ist die Unempfindlichkeit des Toners gegen Klimaeinflüsse, wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit, ein weiteres wichtiges Eignungskriterium.

Sowohl positiv als auch negativ aufladbare Toner finden Verwendung in Kopierern und Laserdruckern in Abhängigkeit vom Verfahrens- und Gerätetyp.

Um elektrophotographische Toner oder Entwickler mit entweder positiver oder negativer Aufladung zu erhalten, werden häufig sogenannte Ladungssteuermittel (auch Ladungskontrollmittel genannt) zugesetzt. Dabei ist neben dem Vorzeichen der Ladungssteuerung das Ausmaß des Steuereffektes von Bedeutung, da eine höhere Wirksamkeit eine geringe Einsatzmenge erlaubt. Da Tonerbindemittel in der Regel eine starke Abhängigkeit der Aufladung von der Aktivierzeit aufweisen, ist es Aufgabe eines Ladungssteuermittels, zum einen Vorzeichen und Höhe der Toneraufladung einzustellen und zum anderen der Aufladungsdrift des Tonerbindemittels entgegenzuwirken und für Konstanz der Toneraufladung zu sorgen.

Ladungssteuermittel, die nicht verhindern können, daß der Toner bzw. Entwickler bei längerer Gebrauchsdauer eine hohe Ladungsdrift zeigt (Alterung), die sogar bewirken kann, daß der Toner bzw. Entwickler eine Ladungsumkehr erfährt, sind daher für die Praxis ungeeignet. Vollfarbkopierer und -laserdrucker arbeiten nach dem Prinzip der Trichromie, welches eine exakte Farbtonabstimmung der drei Grundfarben (Gelb, Cyan und Magenta) erforderlich macht. Geringste Farbtonverschiebungen auch nur einer der drei Grundfarben verlangt zwingend eine Farbtonverschiebung der beiden anderen Farben, um auch dann originalgetreue Vollfarbkopien bzw. -drucke produzieren zu können. Wegen dieser in Farbtonern erforderlichen präzisen Abstimmung der Coloristik der einzelnen Farbmittel aufeinander, sind Ladungssteuermittel absolut ohne Eigenfarbe ganz besonders wichtig.

Bei Farbtonern müssen die drei Toner Gelb, Cyan und Magenta neben den genau definierten farblichen Anforderungen auch hinsichtlich ihrer triboelektrischen Eigenschaften exakt aufeinander abgestimmt sein. Diese triboelektrische Abstimmung ist erforderlich, weil beim Vollfarbdruck bzw. bei der Vollfarbkopie aufeinanderfolgend die drei Farbtoner (bzw. vier Farbtoner, wenn Schwarz mit einbezogen wird) im selben Gerät übertragen werden müssen.

Von Farbmitteln ist bekannt, daß sie die triboelektrische Aufladung von Tonern teilweise nachhaltig beeinflussen können (H.-T. Macholdt, A. Sieber, Dyes & Pigments 9 (1988), 119-27; US-PS 40 57 426). Wegen der unterschiedlichen triboelektrischen Effekte von Farbmitteln und des daraus resultierenden teilweise sehr ausgeprägten Einflusses auf die Toneraufladbarkeit ist es nicht möglich, sie in eine einmal erstellte Tonerbasisrezeptur als Farbmittel einfach hinzuzufügen. Vielmehr kann es notwendig werden, für jedes Farbmittel eine eigene Rezeptur zu erstellen, für welche z. B. Art und Menge des benötigten Ladungssteuermittels speziell zugeschnitten werden. Dieses Vorgehen ist entsprechend aufwendig und kommt bei Farbtonern für Prozeßfarbe (Trichromie) noch zusätzlich zu den bereits beschriebenen Schwierigkeiten hinzu.

Daher sind hochwirksame farblose Ladungssteuermittel erforderlich, die imstande sind, das unterschiedliche triboelektrische Verhalten verschiedener Farbmittel zu kompensieren und dem Toner die gewünschte Aufladung zu verleihen. Auf diese Art und Weise können triboelektrisch sehr unterschiedliche Farbmittel anhand einer einmal erstellten Tonerbasisrezeptur mit ein und demselben Ladungssteuermittel in den verschiedenen erforderlichen Tonern (Gelb, Cyan, Magenta und gegebenenfalls Schwarz) eingesetzt werden. Darüber hinaus ist für die Praxis wichtig, daß die Ladungssteuermittel eine hohe Thermostabilität und eine gute Dispergierbarkeit besitzen. Typische Einarbeitungstemperaturen für Ladungssteuermittel in die Tonerharze liegen bei Verwendung von z. B. Knetern oder Extrudern zwischen 100°C und 200°C. Dementsprechend ist eine Thermostabilität von > 200°C, besser noch > 250°C, von großem Vorteil. Wichtig ist auch, daß die Thermostabilität über

einen längeren Zeitraum (ca. 30 min.) und in verschiedenen Bindemittelsystemen gewährleistet ist. Dies ist bedeutsam, da immer wieder auftretende Matrixeffekte zum frühzeitigen Zersetzen des Ladungssteuermittels im Tonerharz führen, wodurch eine dunkelgelbe oder dunkelbraune Färbung des Tonerharzes erfolgt und der Ladungssteuereffekt ganz oder teilweise verloren geht. Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze wie z. B. Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol- und Epoxidharze, einzeln oder in Kombination, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Farbstoffe, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein zugesetzt bekommen können.

Für eine gute Dispergierbarkeit ist es von großem Vorteil, wenn das Ladungssteuermittel möglichst keine wachsartigen Eigenschaften, keine Klebrigkeit und einen Schmelz- oder Erweichungspunkt von $> 150^{\circ}\text{C}$, besser $> 200^{\circ}\text{C}$, aufweist. Eine Klebrigkeit führt häufig zu Problemen beim Zudosieren in die Tonerformulierung, und niedrige Schmelz- bzw. Erweichungspunkte könnten dazu führen, daß beim Eindispersieren keine homogene Verteilung erreicht wird, da sich das Material z. B. tröpfchenförmig im Trägermaterial zusammenschließt.

Außer in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern können Ladungssteuermittel auch zur Verbesserung der elektrostatischen Aufladung von Pulvern und Lacken, insbesondere in triboelektrisch bzw. elektrokinetisch versprühten Pulverlacken, wie sie zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen, eingesetzt werden. Die Pulverlacktechnologie kommt u. a. beim Lackieren von Kleingegenständen, wie Gartenmöbeln, Campingartikeln, Haushaltsgeräten, Fahrzeugteilen, Kühlschränken und Regalen sowie beim Lackieren von kompliziert geformten Werkstücken zur Anwendung. Der Pulverlack bzw. das Pulver erhält seine elektrostatische Aufladung im allgemeinen nach einem der beiden folgenden Verfahren:

- a) Beim Corona-Verfahren wird der Pulverlack bzw. das Pulver an einer geladenen Corona vorbeigeführt und hierbei aufgeladen,
- b) beim triboelektrischen bzw. elektrokinetischen Verfahren wird vom Prinzip der Reibungselektrizität Gebrauch gemacht. Der Pulverlack bzw. das Pulver erhält im Sprüherät eine elektrostatische Aufladung, die der Ladung des Reibungspartners, im allgemeinen ein Schlauch oder Sprührohr (beispielsweise aus Polytetrafluorethylen), entgegengesetzt ist.

Auch eine Kombination von beiden Verfahren ist möglich. Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze Acrylharze und Polyurethane zusammen mit den entsprechenden Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung.

So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten für Epoxidharze sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge. Für hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze sind typische Härterkomponenten beispielsweise Säureanhydride, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenolharze, Melaminharze, für carboxylgruppenhaltige Polyesterharze sind typische Härterkomponenten beispielsweise Triglycidylisocyanurate oder Epoxidharze. In Acrylharzen kommen als typische Härterkomponenten beispielsweise Oxazoline, Isocyanate, Triglycidylisocyanurate oder Dicarbonsäuren zur Anwendung.

Der Mangel an ungenügender Aufladung ist vor allem bei triboelektrisch bzw. elektrokinetisch versprühten Pulvern und Pulverlacken, die auf Basis von Polyesterharzen, insbesondere carboxylgruppenhaltigen Polyestern oder auf Basis von sogenannten Mischpulvern, auch Hybridpulver genannt, hergestellt worden sind, zu beobachten. Unter Mischpulvern versteht man Pulverlacke, deren Harzbasis aus einer Kombination von Epoxidharz und carboxylgruppenhaltigem Polyesterharz besteht. Die Mischpulver bilden die Basis für die in der Praxis am häufigsten vertretenen Pulverlacke.

Ungenügende Aufladung der oben genannten Pulver und Pulverlacke führt dazu, daß Abscheidequote und Umgriff am zu beschichtenden Werkstück ungenügend sind. (Der Ausdruck "Umgriff" ist ein Maß dafür, inwieweit sich ein Pulver oder Pulverlack am zu beschichtenden Werkstück auch an Rückseiten, Hohlräumen, Spalten und vor allem an Innenkanten und -ecken abscheidet.) Farblose Ladungssteuermittel werden in zahlreichen Patentschriften beansprucht. So beschreiben beispielsweise DE-OS 31 44 017, JP-OS 61-2 36 557 und US-PS 46 56 112 Metallkomplexe und Metallorganyle, DE-OS 38 37 345, DE-OS 37 38 948, DE-OS 36 04 827, EP-OS 2 42 420, EP-OS 2 03 532, US-PS 46 84 596, US-PS 46 83 188 und US-PS 44 93 883 Ammonium- und Immoniumverbindungen und DE-OS 39 12 396, US-PS 44 96 643 und US-PS 38 93 935 Phosphoniumverbindungen sowie EP-PS 1 85 509, JP-OS 01-1 36 166, JP-OS 63-0 60 458, JP-OS 62-2 64 066, US-PS 48 40 863, US-PS 46 39 043, US-PS 43 78 419, US-PS 43 55 167 und US-PS 42 99 898 polymere Ammoniumverbindungen als farblose Ladungssteuermittel für elektrophotographische Toner.

Allerdings weisen die bisher bekannten farblosen Ladungssteuermittel eine Reihe von Nachteilen auf, die den Einsatz in der Praxis stark einschränken bzw. zum Teil unmöglich machen. So weisen die in DE-OS 31 44 017 und US-PS 46 56 112 beschriebenen Chrom-, Eisen-, Kobalt- und Zinkkomplexe und die in JP-OS 61-2 36 557 beschriebenen Antimonorganyle neben der Schwermetallproblematik auch den Nachteil auf, daß sie teilweise nicht wirklich farblos sind, und somit in Farbtonern nur eingeschränkt Anwendung finden können.

Die bekannten, an sich geeigneten, quaternären Ammonium- und Phosphoniumverbindungen sind häufig schwierig zu dispergieren, was zu einer ungleichmäßigen Aufladung des Toners führt. Zudem tritt oft das Problem auf, daß die von diesen Verbindungen erzeugte Tonerladung nicht über einen längeren Aktivierungszeitraum (bis zu 24 Stunden Aktivierungsdauer) hinweg stabil ist, insbesondere bei hoher Temperatur und Luftfeuchtigkeit (EP-OS 2 42 420), was dann im Verlaufe eines Kopier- oder Druckprozesses zur Anreicherung falsch bzw. nicht genügend aufgeladener Tonerteilchen führt und damit den Prozeß zum Erliegen bringt. Ferner ist bekannt, daß Ladungssteuermittel auf Ammonium- und Immoniumbasis empfindlich gegen Licht oder mechanische Einwirkungen (EP-OS 2 03 532, US-PS 46 83 188) und thermisch labil sein können, und daß sie Zersetzungspro-

dukte bilden, die sich nachteilig auf die triboelektrische Aufladung des Toners auswirken können (US-PS 46 84 596) und/oder eine starke, oft dunkelbraune, Eigenfarbe aufweisen (DE-OS 37 38 948, DE-OS 3604827, US-PS 44 93 883). Darüber hinaus zeigen sie oft wachsartiges Verhalten, zum Teil Wasserlöslichkeit und/oder geringe Wirksamkeit als Ladungssteuermittel.

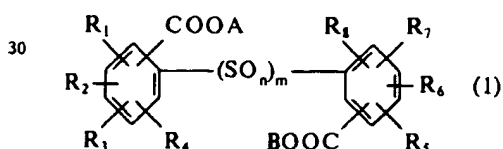
- 5 An sich geeignete Ladungssteuermittel auf Basis hochgradig fluorierter Ammonium-, Immonium- und Phosphoniumverbindungen (DE-OS 39 12 396, DE-OS 38 37 345) haben den Nachteil einer aufwendigen Synthese, wodurch hohe Herstellungskosten für die entsprechenden Substanzen anfallen. Außerdem sind sie nicht ausreichend thermostabil.

- 10 Phosphoniumsalze sind als Ladungssteuermittel weniger wirksam als Ammoniumsalze (US-PS 44 96 643, US-PS 38 93 939) und können toxikologisch problematisch sein. Ladungssteuermittel auf Basis polymerer Ammoniumverbindungen führen zum Teil zu Amingeruch des Toners oder Entwicklers, und die Ladungskontrolleigenschaften dieser Substanzen können sich durch relativ leichte Oxidation und Feuchtigkeitsaufnahme ändern. Des weiteren sind die Oxidationsprodukte gefärbt und daher störend vor allem in Farbtonern (US-PS 48 40 863). Die oben genannten Ladungssteuermittel für elektrophotographische Toner und Entwickler sind z. B. aufgrund ihrer Farbigkeit für den Einsatz in den überwiegend weißen oder klaren triboelektrisch bzw. elektrokinetisch versprühten Pulvern und Pulverlacken nicht geeignet. Des weiteren schränkt mangelnde Thermostabilität den Einsatz derartiger Ladungssteuermittel stark ein, da Pulverlacke beispielsweise bei über 200°C 15 Minuten lang eingebrannt werden. Die in DE-OS 38 37 345 und DE-OS 36 00 395 beanspruchten Ladungssteuermittel für Pulver und Pulverlacke sind aufgrund von Wachsartigkeit und Wasserlöslichkeit bzw. Hygroskopie schlecht zu handhaben und nur eingeschränkt anwendbar. Die in EP 03 71 528 beanspruchten Amine dahingegen sind wegen ihrer Geruchsbelästigung für die Praxis nur wenig geeignet.

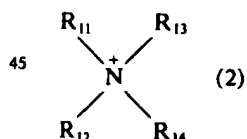
Ziel der vorliegenden Erfindung war es daher, neue farblose Ladungssteuermittel zu finden, die hohe und konstante Ladungssteuereffekte besitzen und sich durch sehr gute Thermostabilitäten und Dispergiereigenschaften auszeichnen.

- 25 Darüber hinaus sollten sich diese Ladungssteuermittel aus preisgünstigen, gut verfügbaren Vorprodukten durch einfache Herstellungsverfahren synthetisieren lassen.

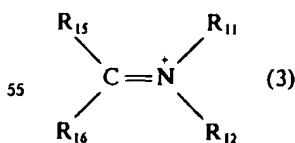
Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Verbindungen der allgemeinen Formel (1)



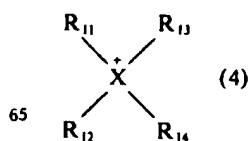
- 35 einzeln oder in Kombination als Ladungssteuermittel für elektrophotographische Toner und Entwickler sowie für Lacke und Pulverlacke geeignet sind, wobei in der Formel (1) $m = 1, 2$ oder 3 , bevorzugt 1 oder 2 , bedeutet und $n = 0, 1$ oder 2 bedeutet, bevorzugt für $m = 2$ oder 3 ist $n = 0$, und bevorzugt für $m = 1$ ist $n = 1$ oder 2 , wobei A und B unabhängig voneinander Wasserstoffatome, die entsprechenden Äquivalente eines Metallionens, bevorzugt eines Calcium-, Magnesium-, Barium-, Aluminium-, Chrom-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer- oder Zinkions, ferner ein Ammonium- bzw. Immonium- oder Guanidiniumionen der allgemeinen Formel



50 bzw.



oder Phosphonium-, Arsonium- oder Stilboniumionen der allgemeinen Formel (4)



mit $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$, bevorzugt P , bedeuten, worin $\text{R}_{11}, \text{R}_{12}, \text{R}_{13}, \text{R}_{14}$ unabhängig voneinander Wasserstoffatome

oder einen Rest auf Basis eines Kohlenstoffes, der durch Heteroatome unterbrochen sein kann, wie z. B. geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen von 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, Oxyethylgruppen der allgemeinen Formel $-(CH_2-CH_2-O)_n-R$, worin R ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl(C_1-C_4)-gruppe, Acylgruppe, wie beispielsweise die Acetyl-, Benzoyl- oder Naphthoylgruppe, und n eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 4 ist, ferner ein- oder mehrkernige Cyclopentylgruppen, ein- oder mehrkernige aromatische Reste, wie beispielsweise Phenyl-, 1-Naphthyl-, 2-Naphthyl-, Toly- oder Bisphe-
 nylreste, oder araliphatische Reste, wie beispielsweise den Benzylrest, darstellen, wobei die aliphatischen, arali-
 phatischen und aromatischen Reste durch Hydroxy-, Alkyl(C_1-C_4)-, Alkoxy(C_1-C_4)-gruppen, primäre, sekundä-
 re oder tertiäre Aminogruppen, wie beispielsweise N-Monoalkyl(C_1-C_4)-amino- oder N-Dialkyl(C_1-C_4)-amino-
 gruppen, ferner Säureamidgruppen, bevorzugt Phthalimid- oder Naphthalimidgruppen, sowie durch durch
 Fluor-, Chlor- oder Bromatome, die aliphatischen Reste insbesondere durch 1 bis 33 Fluoratom substituiert sein
 können, und R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, bevorzugt Chlor, oder
 Reste auf Basis eines Kohlenwasserstoffes, wie z. B. Alkyl(C_1-C_6)- oder Alkoxy(C_1-C_6)-Gruppen, die durch
 Heteroatome unterbrochen sein können oder eine Aminogruppe der allgemeinen Formel $-NR_{17}R_{18}$ darstellen,
 worin R_{17} und R_{18} unabhängig voneinander Wasserstoffatome oder Reste auf Basis eines Kohlenwasserstoffes,
 bevorzugt Alkyl(C_1-C_6)-gruppen bedeuten, wobei sich R_{11} und R_{13} bzw. R_{11} und R_{15} zu einem gesättigten oder
 ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten Ringsystem mit 5 bis 7 Atomen, das weitere Heteroatome,
 bevorzugt Stickstoffatome und/oder Sauerstoffatome und/oder Schwefelatome, enthalten kann, zusammen-
 schließen können (als Beispiele für solche Ringsysteme seien Phenylen, Naphthylen, Pyridin-, Piperidin und
 deren Derivate genannt) und wobei die beiden Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppen $-COOA$ und $-COOB$ an
 beliebiger Stelle des jeweiligen aromatischen Ringes sitzen können, bevorzugt jedoch in 2,2' bzw. 3,3' oder
 4,4'-Stellung zueinander, und wobei R_1 bis R_8 unabhängig voneinander Wasserstoffatome oder Reste auf Basis
 eines Kohlenwasserstoffes, der durch Heteroatome unterbrochen sein kann, wie z. B. eine geradkettige oder
 verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 22
 Kohlenstoffatomen, ferner Alkoxy(C_1-C_4)-gruppen, Polyoxyalkylgruppen der allgemeinen Formel $-[Al-$
 kyl(C_1-C_3)-O] $_n-R$, worin R ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl(C_1-C_4)-gruppe, eine Acylgruppe, wie
 beispielsweise eine Acetyl-, Benzoyl- oder Naphthoylgruppe, und n eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 1
 bis 4, bedeutet, ferner ein- oder mehrkernige cycloaliphatische Reste von 5 bis 12 Kohlenstoffatome, wie
 beispielsweise einen Cyclopentyl- oder Cyclohexylrest, ein- oder mehrkernige aromatische Reste, wie beipiels-
 weise Phenyl-, Naphthyl-, Toly- oder Biphenylreste, oder einen araliphatischen Rest, wie beispielsweise den
 Benzylrest, darstellen, wobei die genannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen
 Reste durch Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen, deren Salze bzw. Amide oder Ester, Alkyl(C_1-C_4)-,
 Hydroxy-, Alkoxy(C_1-C_4)-gruppen, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, wie beispielsweise N-Mo-
 noalkyl(C_1-C_4)-amino- oder N-Dialkyl(C_1-C_4)-aminogruppen, sowie durch Fluor-, Chlor- oder Bromatome, die
 aliphatischen Reste bevorzugt durch 1 bis 45 Fluoratom, substituiert sein können, und die genannten aliphati-
 schen Reste sowie die cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Ringsysteme ein oder mehrere
 Heteroatome, sie beispielsweise Stickstoff- und/oder Sauerstoff- und/oder Schwefel- und/oder Phosphoratome,
 enthalten können und zwei der Reste R_1 bis R_4 bzw. R_5 bis R_8 sich unabhängig voneinander zu einem gesättigten
 oder ungesättigten, bevorzugt aromatischen, 5- bis 7gliedrigen Ringsystem zusammenschließen können, das
 weitere Heteroatome, bevorzugt Stickstoff- und/oder Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, enthalten sowie
 substituiert und/oder durch Ankondensation von oder Verbrückung zu weiteren Ringsystemen modifiziert sein
 kann, und wobei R_1 bis R_8 unabhängig voneinander auch Fluor-, Chlor-, Brom- oder Jodatome, eine Nitro-,
 Cyano-, Sulfon-, Sulfonsäureester-, Carbonsäureester-, Hydroxyl- bzw. $-NR_{21}R_{22}$ -Gruppe bedeuten können,
 wobei R_{21} und R_{22} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder Alkyl(C_1-C_4)-Gruppen sind und wobei
 die Verbindungen auch als Mischkristalle auf Basis verschiedener Anionen und/oder Kationen vorliegen können.

Als Einzelverbindungen seien beispielsweise genannt:

2,2-Dithiodibenzoesäure ("2,2'-DTDB")

Mono-[tetramethylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Di-[tetramethylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[tetraethylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Di-[tetraethylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[tetrapropylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Di-[tetrapropylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[tetrabutylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Di-[tetrabutylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[tetrapentylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Di-[tetrapentylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[tetrahexylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Di-[tetrahexylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[tetraheptylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Di-[tetraheptylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[tetraoctylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Di-[tetraoctylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[trimethylbenzylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Di-[trimethylbenzylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[tributylmethylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Di-[tributylmethylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure

Mono-[tributylmethylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Di-[tributylmethylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure

- 5 Mono-[ethylhexadecyldimethylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Di-[ethylhexadecyldimethylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[benzyltrimethylhexadecylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Di-[benzyltrimethylhexadecylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[benzyltriethylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Di-[benzyltriethylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 10 Mono-[hexadecyltrimethylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Di-[hexadecyltrimethylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[hexadecylpyridinium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Di-[hexadecylpyridinium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[cetylpyridinium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 15 Di-[cetylpyridinium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[phenyltrimethylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Di-[phenyltrimethylammonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[benzyltriphenylphosphonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Di-[benzyltriphenylphosphonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 20 Mono-[tetrabutylphosphonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Di-[tetrabutylphosphonium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[guanidinium]-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Di-[guanidinium]-phosphonium-2,2'-dithiodibenzoesäure
 Barium-2,2'-dithiodibenzoat
 25 Calcium-2,2'-dithiodibenzoat
 Magnesium-2,2'-dithiodibenzoat
 Mangan-2,2'-dithiodibenzoat
 Nickel-2,2'-dithiodibenzoat
 Kobalt-2,2'-dithiodibenzoat
 30 Kupfer-2,2'-dithiodibenzoat
 Eisen-2,2'-dithiodibenzoat
 Zink-2,2'-dithiodibenzoat

- Di-Aluminium-tri-2,2'-dithiodibenzoat
 35 Di-Chrom-tri-2,2'-dithiodibenzoat
 Di-Eisen-tri-2,2'-dithiodibenzoat
 Zinn-di-2,2'-dithiodibenzoat
 4,4'-Dithiodibenzoesäure (4,4'-DTDB)
 Mono-[tetramethylammonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 40 Di-[tetramethylammonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[tetraethylammonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 Di-[tetraethylammonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[tetrapropylammonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 Di-[tetrapropylammonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 45 Mono-[tetrabutylammonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 Di-[tetrabutylammonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[trimethylbenzylammonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 Di-[trimethylbenzylammonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[tributylmethylammonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 50 Di-[tributylmethylammonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[ethylhexadecyldimethylammonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 Di-[ethylhexadecyldimethylammonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[benzyltrimethylhexadecylammonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 Di-[benzyltrimethylhexadecylammonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 55 Mono-[benzyltriethylammonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 Di-[benzyltriethylammonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[hexadecyltrimethylammonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 Di-[hexadecyltriethylammonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[hexadecylpyridinium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 60 Di-[hexadecylpyridinium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[cetylpyridinium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 Di-[cetylpyridinium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[phenyltrimethylammonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 Di-[phenyltrimethylammonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 65 Mono-[benzyltriphenylphosphonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 Di-[benzyltriphenylphosphonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure
 Mono-[tetrabutylphosphonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure

Di-[tetrabutylphosphonium]-4,4'-dithiodibenzoesäure	
Barium-4,4'-dithiodibenzoat	
Calcium-4,4'-dithiodibenzoat	
Magnesium-4,4'-dithiodibenzoat	
Mangan-4,4'-dithiodibenzoat	5
Nickel-4,4'-dithiodibenzoat	
Kobalt-4,4'-dithiodibenzoat	
Kupfer-4,4'-dithiodibenzoat	
Eisen-4,4'-dithiodibenzoat	
Zink-4,4'-dithiodibenzoat	10
Di-Aluminium-tri-4,4'-dithiodibenzoat	
Di-Chrom-tri-4,4'-dithiodibenzoat	
Di-Eisen-tri-4,4'-dithiodibenzoat	
Zinn-di-4,4'-dithiodibenzoat	
2,2'-Sulfonyldibenzoesäure	15
2,2'-Sulfonyldibenzoesäure	
Mono-[tetramethylammonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Di-[tetramethylammonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Mono-[tetraethylammonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Di-[tetraethylammonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	20
Mono-[tetrapropylammonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Di-[tetrapropylammonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Mono-[tetrabutylammonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Di-[tetrabutylammonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	25
Mono-[trimethylbenzylammonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Di-[trimethylbenzylammonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Mono-[tributylmethylammonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Di-[tributylmethylammonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Mono-[ethylhexadecyldimethylammonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	30
Di-[ethylhexadecyldimethylammonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Mono-benzyl-dimethylhexadecylammonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Di-benzyl-dimethylhexadecylammonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Mono-benzyltriethylammonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Di-benzyltriethylammonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	35
Mono-hexadecyltrimethylammonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Di-hexadecyltrimethylammonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Mono-hexadecylpyridinium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Di-hexadecylpyridinium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Mono-cetylpyridinium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	40
Di-cetylpyridinium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Mono-phenyltrimethylammonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Di-phenyltrimethylammonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Mono-benzyltriphenylphosphonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Di-benzyltriphenylphosphonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	45
Mono-tetrabutylphosphonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Di-tetrabutylphosphonium]-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Barium-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Calcium-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Magnesium-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	50
Mangan-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Nickel-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Kobalt-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Kupfer-2,2'-sulfonyldibenzoesäure	
Eisen-2,2'-sulfonyldibenzoat	55
Zink-2,2'-sulfonyldibenzoat	
Di-Aluminium-tri-2,2'-sulfonyldibenzoat	
Di-Chrom-tri-2,2'-sulfonyldibenzoat	
Di-Eisen-tri-2,2'-sulfonyldibenzoat	
Zinn-di-2,2'-sulfonyldibenzoat	60
4,4'-sulfonyldibenzoesäure	
Mono-tetramethylammonium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure	
Di-tetramethylammonium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure	
Mono-tetraethylammonium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure	65
Di-tetraethylammonium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure	
Mono-tetrapropylammonium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure	
Di-tetrapropylammonium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure	

- Mono-[tetrabutylammonium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 Di-[tetrabutylammonium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 Mono-[trimethylbenzylammonium-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 Di-[trimethylbenzylammonium-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 5 Mono-[tributylmethylammonium-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 Di-[tributylmethylammonium-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 Mono-[ethylhexadecyldimethylammonium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 Di-[ethylhexadecyldimethylammonium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 Mono-[benzyltrimethylhexadecylammonium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 10 Di-[benzyltrimethylhexadecylammonium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 Mono-[benzyltriethylammonium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 Di-[benzyltriethylammonium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 Mono-[hexadecyltrimethylammonium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 Di-[hexadecyltrimethylammonium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 15 Mono-[hexadecylpyridinium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 Di-[hexadecylpyridinium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 Mono-[cetylpyridinium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 Di-[cetylpyridinium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 Mono[phenyltrimethylammonium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 20 Di-[phenyltrimethylammonium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 Mono-[benzyltriphenylphosphonium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 Di-[benzyltriphenylphosphonium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 Mono-[tetrabutylphosphonium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 Di-[tetrabutylphosphonium]-4,4'-sulfonyldibenzoesäure
 25 Barium-4,4'-sulfonyldibenzoat
 Calcium-4,4'-sulfonyldibenzoat
 Magnesium-4,4'-sulfonyldibenzoat

 Mangan-4,4'-sulfonyldibenzoat
 30 Nickel-4,4'-sulfonyldibenzoat
 Kobalt-4,4'-sulfonyldibenzoat
 Kupfer-4,4'-sulfonyldibenzoat
 Eisen-4,4'-sulfonyldibenzoat
 Zink-4,4'-sulfonyldibenzoat
 35 Di-Aluminium-tri-4,4'-sulfonyldibenzoat
 Di-Chrom-tri-4,4'-sulfonyldibenzoat
 Di-Eisen-tri-4,4'-sulfonyldibenzoat
 Zinn-di-4,4'-sulfonyldibenzoat
 2,2'-Sulfinyldibenzoesäure
 40 Mono-[tetramethylammonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 Di-[tetramethylammonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 Mono-[tetraethylammonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 Di-[tetraethylammonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 Mono-[tetrapropylammonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 45 Di-[tetrapropylammonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 Mono-[tetrabutylammonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 Di-[tetrabutylammonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 Mono-[trimethylbenzylammonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 Di-[trimethylbenzylammonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 50 Mono-[tributylmethylammonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 Di-[tributylmethylammonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 Mono-[ethylhexadecyldimethylammonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 Di-[ethylhexadecyldimethylammonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 Mono-[benzyltrimethylhexadecylammonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 55 Di-[benzyltrimethylhexadecylammonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 Mono-[benzyltriethylammonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 Di-[benzyltriethylammonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 Mono-[hexadecyltrimethylammonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 Di-[hexadecyltrimethylammonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 60 Mono-[hexadecylpyridinium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 Di-[hexadecylpyridinium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 Mono-[cetylpyridinium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 Di-[cetylpyridinium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure

 65 Mono-[phenyltrimethylammonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 Di-[phenyltrimethylammonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 Mono-[benzyltriphenylphosphonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure
 Di-[benzyltriphenylphosphonium]-2,2'-sulfinyldibenzoesäure

Mono-[tetrabutylphosphonium]-2,2'-sulfinyldibenzoessäure	
Di-[tetrabutylphosphonium]-2,2'-sulfinyldibenzoessäure	
Barium-2,2'-sulfinyldibenzoat	
Calcium-2,2'-sulfinyldibenzoat	
Magnesium-2,2'-sulfinyldibenzoat	5
Mangan-2,2'-sulfinyldibenzoat	
Nickel-2,2'-sulfinyldibenzoat	
Kobalt-2,2'-sulfinyldibenzoat	
Kupfer-2,2'-sulfinyldibenzoat	
Eisen-2,2'-sulfinyldibenzoat	10
Zink-2,2'-sulfinyldibenzoat	
Di-Aluminium-tri-2,2'-sulfinyldibenzoat	
Di-Chrom-tri-2,2'-sulfinyldibenzoat	
Di-Eisen-tri-2,2'-sulfinyldibenzoat	
Zinn-di-2,2'-sulfinyldibenzoat	15
4,4'-Sulfinyldibenzoessäure	
Mono-[tetramethylammonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Di-[tetramethylammonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Mono-[tetraethylammonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Di-[tetraethylammonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	20
Mono-[tetrapropylammonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Di-[tetrapropylammonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Mono-[tetrabutylammonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Di-[tetrabutylammonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	25
Mono-[trimethylbenzylammonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Di-[trimethylbenzylammonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Mono-[tributylmethylammonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Di-[tributylmethylammonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Mono-[ethylhexadecyldimethylammonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	30
Di-[ethylhexadecyldimethylammonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Mono-[benzyl dimethylhexadecylammonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Di-[benzyl dimethylhexadecylammonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Mono-[benzyltriethylammonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Di-[benzyltriethylammonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	35
Mono-[hexadecyltrimethylammonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Di-[hexadecyltrimethylammonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Mono-[hexadecylpyridinium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Di-[hexadecylpyridinium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Mono-[cetylpyridinium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	40
Di-[cetylpyridinium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Mono-[phenyltrimethylammonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Di-[phenyltrimethylammonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Mono-[benzyltriphenylphosphonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Di-[benzyltriphenylphosphonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	45
Mono-[tetrabutylphosphonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Di-[tetrabutylphosphonium]-4,4'-sulfinyldibenzoessäure	
Barium-4,4'-sulfinyldibenzoat	
Calcium-4,4'-sulfinyldibenzoat	
Magnesium-4,4'-sulfinyldibenzoat	50
Mangan-4,4'-sulfinyldibenzoat	
Nickel-4,4'-sulfinyldibenzoat	
Kobalt-4,4'-sulfinyldibenzoat	
Kupfer-4,4'-sulfinyldibenzoat	
Eisen-4,4'-sulfinyldibenzoat	55
Zink-4,4'-sulfinyldibenzoat	
Di-Aluminium-tri-4,4'-sulfinyldibenzoat	
Di-Chrom-tri-4,4'-sulfinyldibenzoat	
Di-Eisen-tri-4,4'-sulfinyldibenzoat	
Zinn-di-4,4'-sulfinyldibenzoat	60

Außer in Tonern und Entwicklern bzw. in Lacken und Pulverlacken können die erfindungsgemäß beanspruchten Verbindungen auch als ladungsverbessernde Mittel in Form von Beschichtungen von Carriern bzw. Bestandteil von Beschichtungen von Carriern, die in Entwicklern von elektrophotographischen Kopierern oder Druckern zur Anwendung kommen, eingesetzt werden. Die Herstellung der erfindungsgemäß beanspruchten Verbindungen ist im Falle der Disäuren der allgemeinen Formel (1) mit $A = B = H$ literaturbekannt, z. B. 2,2'-Dithiodibenzoessäure: Org. Synth., Coll. Vol. II 580, (1943); 3,3'-Dithiobenzoessäure: J. pharm. Soc. Japan 77, 965, 986 (1957); 4,4'-Dithiobenzoessäure: J. Heterocyclic Chem. 17, 497 (1980); 2,2'-Thiodibenzoessäure: Berichte der deutschen

chemischen Gesellschaft 43, 588 (1910); 4,4'-Thiodibenzoesäure: J. pharm. Soc. Japan 64, 186, 189 (1944); 2,2-Sulfinyldibenzoesäure: J. American Chem. Soc. 75, 280, (1953); 4,4'-Sulfinyldibenzoesäure: US-PS 35 04 022; 2,2'-Sulfonyldibenzoesäure: J. American Chem. Soc. 75, 280 (1953); 4,4'-Sulfonyldibenzoesäure: Acta Chem. Scandinavia 7 (5), 778 (1953). Die Synthese der erfindungsgemäß beanspruchten Mono- bzw. Di-Salze kann beispielsweise durch Neutralisations- oder Fällungsreaktion mit den entsprechenden Hydroxiden, Hydrogencarbonaten, Carbonaten, Halogeniden u. a. Salzen erfolgen, wie in den Beispielen beschrieben ist.

Der besondere Vorteil der erfindungsgemäß beanspruchten Verbindungen ist, daß sie farblos und sehr thermostabil sind und einen hohen Ladungssteuereffekt aufweisen und daß dieser über einen längeren Aktivierungszeitraum hinweg (bis zu 24 Std.) konstant ist. So zeigt z. B. ein Test-Toner mit 1 Gewichtsprozent des Monotetrapropylammoniumsalzes der 2,2'-Dithiodibenzoesäure (2,2'-DTDB) nach 10 Min. eine Aufladung von +11 µC/g, nach 30 Min. von +12 µC/g, nach 2 Std. von +10 µC/g und nach 24 Std. von +7 µC/g. Darüber hinaus ist der Ladungssteuereffekt auch nicht anfällig gegenüber Veränderungen der Luftfeuchtigkeit von 50% auf 20% bzw. auf 90% (Beispiel 5). Der hohe Ladungssteuereffekt wird um so deutlicher, wenn zum Vergleich z. B. das Aufladungsverhalten des reinen Tonerbindemittels "Dialec S-309" betrachtet wird (Vergleichsbeispiel: -4 µC/g nach 10 Min., -12 µC/g nach 30 Min., -27 µC/g nach 2 Std., -48 µC/g nach 24 Std.).

In gleicher Weise wirken die erfindungsgemäß beanspruchten Verbindungen auch ladungssteuernd in Pulvern und Pulverlacken zur Oberflächenbeschichtung. Ein Test-Pulverlack im Polyesterharz Crylcoat 430 zeigt mit 1 Gewichtsprozent des Monotetrapropylammoniumsalzes der 2,2'-DTDB bzw. mit 1 Gewichtsprozent besagten 2,2'-DTDB-Salzes und 30 Gewichtsprozent Tiona RCL 628 (TiO₂ der Fa. SCM, England) eine Aufladung von -7 bzw. -6 µC/g nach 10 Min., von -6 bzw. -6 µC/g nach 30 Min., von -5 bzw. -5 µC/g nach 2 Std. und von -4 bzw. -4 µC/g nach 24 Std. Aktivierzeit (Beispiel 18 bzw. Beispiel 17), wohingegen das reine Pulverlackharz Crylcoat 430 ohne weitere Zusätze eine Aufladung von -20 µC/g nach 10 Min., -15 µC/g nach 30 Min., -8 µC/g nach 2 Std. und -4 µC/g nach 24 Std. besitzt.

Für die Praxis von großer Bedeutung ist, daß die erfindungsgemäß beanspruchten Verbindungen chemisch inert und gut verträglich mit Bindemitteln, wie z. B. Styrolacrylaten, Polyestern, Epoxiden und Polyurethanen, sind. Zudem können die Verbindungen ohne Schwierigkeiten mit den gängigen Verfahren (Extrudieren, Kneten) unter den üblichen Bedingungen (Temperaturen zwischen 100°C und 200°C) in die gängigen Bindemittel eingearbeitet werden. Die Synthese der erfindungsgemäß beanspruchten Verbindungen ist wenig aufwendig, und die Produkte fallen in hoher Reinheit an.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen werden in der Regel in einer Konzentration von etwa 0,01 bis etwa 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise von etwa 0,1 bis etwa 5,0 Gewichtsprozent, in das jeweilige Bindemittel in bekannter Weise, z. B. durch Extrudieren oder Einkneten, homogen eingearbeitet. Dabei können die Ladungssteuermittel für Toner bzw. ladungsverbessernde Mittel für Pulver und Lacke zur Oberflächenbeschichtung, insbesondere für triboelektrisch bzw. elektrokinetisch versprühte Pulverlacke, als getrocknete und gemahlene Pulver, Dispersionen oder Lösungen, Preßkuchen, Masterbatch, als auf geeignete Träger, wie z. B. Kiesegel, TiO₂, Al₂O₃, aus wäßriger oder nichtwäßriger Lösung aufgezugene Verbindungen oder in sonstiger Form zugegeben werden. Ebenso können die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen grundsätzlich auch schon bei der Herstellung der jeweiligen Bindemittel zugegeben werden, d. h., im Verlauf von deren Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation. Die Höhe der elektrophotographischen Toner bzw. der Pulverlacke, in welche die erfindungsgemäß beanspruchten Ladungssteuermittel homogen eingearbeitet wurden, wurde an Standardtestsystemen unter gleichen Bedingungen (wie gleiche Dispergierzeiten, gleiche Teilchengrößenverteilung, gleiche Teilchenform) bei Raumtemperatur und 50% relativer Luftfeuchte gemessen.

Die elektrostatische Aufladung des Toners bzw. Pulverlackes erfolgte durch Verwirbelung mit einem Carrier, d. h. einem standardisierten Reibungspartner (3 Gewichtsteile Toner bzw. Pulver auf 97 Gewichtsteile Carrier), auf einer Rollbank (150 Umdrehungen pro Minute). Anschließend wurde an einem üblichen q/m-Meßstand die elektrostatische Aufladung gemessen (vgl. J. H. Dessauer, H. E. Clark, "Xerography and related Processes", Focal Press, N. Y., 1965, Seite 289, bzw. J. F. Hughes, "Elektrostatic Powder Coating", Research Studies Press Ltd., Letchworth, Hertfordshire, England, 1984, Chapter 2). Bei der Bestimmung des q/m-Wertes ist die Teilchengröße von großem Einfluß, weshalb bei den durch Sichtung erhaltenen Toner- bzw. Pulverlackproben streng auf einheitliche Teilchengrößenverteilung [4-25 µm] geachtet wurde.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne diese darauf zu beschränken. Die angegebenen Teile bedeuten Gewichtsteile.

Anwendungsbeispiele

Beispiel 1

Ein Teil des Monotetramethylammoniumsalzes der 2,2'-Dithiobenzoesäure (=2,2'-DTDB) (Synthese und Charakterisierung der Verbindung siehe unten) wurde mittels eines Kneters der Fa. Werner & Pfleiderer (Stuttgart) 30 Minuten in 99 Teilen Tonerbindemittel (®Dialec S 309 der Firma Diamond Shamrock (Styrol-Methacryl-Copolymer)) homogen eindispersiert. Anschließend wurde auf der Laboruniversalmühle 100 LU (Firma Alpine, Augsburg) gemahlen und dann auf dem Zentrifugalsichter 100 MZR (Firma Alpine) klassifiziert.

Die gewünschte Teilchenfraktion wurde mit einem Carrier aus mit Styrol-Methacryl-copolymer 90 : 10 beschichteten Magnetit-Teilchen der Größe 50 bis 200 µm des Typs "90 µm Xerographic Carrier" der Firma Plasma Materials Inc. aktiviert.

Die Messung erfolgt an einem üblichen q/m-Meßstand (vgl. hierzu J. H. Dessauer, H. E. Clark "Xerography and related Processes", Focal Press, N. Y. 1965, Seite 289); durch Verwenden eines Siebes mit einer Maschenweite von 25 µm (508 Mesh per inch); Fa. Gebrüder Kufferath, Düren, wurde sichergestellt, daß bei den Toneraus-

blasungen kein Carrier mitgerissen werden kann. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur und 50% relativer Luftfeuchte, abweichende Versuchsbedingungen sind in den betreffenden Beispielen vermerkt. In Abhängigkeit von der Aktivdauer wurden folgende q/m-Werte [$\mu\text{C/g}$] gemessen:

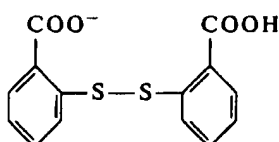
Aktivierdauer	[$\mu\text{C/g}$]	
10 min	+4	
30 min	+4	
2 Std.	+3	
24 Std.	+2	10

Synthese und Charakterisierung

30,6 g 2,2'-Dithiodibenzoesäure (0,10 Mol) werden in 600 ml Ethanol angeschlämmt. Zu dieser Anschlammung gibt man unter Rühren bei 70–75°C langsam tropfenweise 36,5 g einer 25%igen wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxidlösung (0,10 Mol). Aus der Reaktionslösung scheidet sich beim Einengen eine feuchte Kristallmasse ab, die im Umluftschrank bei 120°C getrocknet und anschließend gemahlen wird.

Ausbeute: 37,8 g (99,6% der Theorie)

2,2'-Dithiodibenzoesäure-mono(tetramethylammonium)salz der Formel



Tetramethylammonium

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}_2$ Molekulargewicht: 379,49

Weißes Pulver

Schmelzpunkt: 240°C

$^1\text{H-NMR}$ (in DMSO- d_6): δ 3,15 (s, 12H), 7,1–8,1 (m, 8 Har)

Beispiel 2

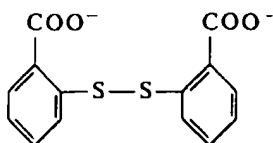
Ein Teil des Ditetramethylammoniumsalzes der 2,2'-DTDB (Synthese und Charakterisierung s. u.) wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, in 99 Teile Dialec S 309 eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivdauer wurden folgende q/m-Werte gemessen:

Aktivierdauer	[$\mu\text{C/g}$]	
10 min	+3	
30 min	+2	
2 Std.	+1	
24 Std.	-3	45

Synthese und Charakterisierung

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß 72,9 g einer 25%igen wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxidlösung (0,20 Mol) zugegeben werden.

Ausbeute: 45,2 (99,9% der Theorie) 2,2'-Dithiodibenzoesäuredi(tetramethylammonium)salz der Formel



Di-Tetrabutylammonium

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ Molekulargewicht: 452,63

Weißes Pulver

Schmelzpunkt: 252°C

$^1\text{H-NMR}$ (in DMSO- d_6): δ 3,17 (s, 24H), 6,9–7,9 (m, 8Har)

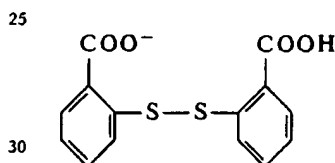
Beispiel 3

Ein Teil des Monotetraethylammoniumsalzes der 2,2'-DTDB (Synthese und Charakterisierung s. u.) wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, in 99 Teile Dialec S 309 eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte gemessen:

Aktivierdauer	Folgende q/m-Werte werden bei veränderter Luftfeuchtigkeit gefunden		
	[$\mu\text{C/g}$]	20% [$\mu\text{C/g}$]	90% [$\mu\text{C/g}$]
10 min.	+9	+10	+3
30 min.	+7	+7	+3
2 Std.	+6	+4	+3
24 Std.	+1	+2	+3

Synthese und Charakterisierung

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß anstelle von Tetramethylammoniumhydroxidlösung 36,8 g einer 40%igen wäßrigen Tetraethylammoniumhydroxidlösung (0,10 Mol) verwendet werden. Ausbeute: 43,3 g (99,4% der Theorie)
2,2'-Dithiodibenzoesäure-mono(tetraethylammonium)salz der Formel



Tetraethylammonium

$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{S}_2$ Molekulargewicht 435,60
Weißes Pulver
Schmelzpunkt: 255°C
1H-NMR (in DMSO- d_6): δ 1,15 (t, 12H), 3,20 (q, 8H), 7,1 – 8,1 (m, 8Har)

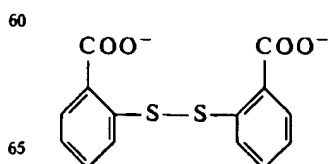
Beispiel 4

Ein Teil des Ditetraethylammoniumsalzes der 2,2'-DTDB (Synthese und Charakterisierung s. u.) wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, in 99 Teile Dialec S 309 eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte gemessen:

Aktivierdauer	[$\mu\text{C/g}$]
10 min	+5
30 min	+4
2 Std.	+2
24 Std.	+0

Synthese und Charakterisierung

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß anstelle von Tetramethylammoniumhydroxidlösung 73,6 g einer 40%igen wäßrigen Tetraethylammoniumhydroxidlösung (0,20 Mol) verwendet werden. Ausbeute: 56,3 g (99,7% der Theorie)
2,2'-Dithiodibenzoesäuredi(tetraethylammonium)salz der Formel



Di-Tetraethylammonium

$C_{30}H_{48}N_2O_4S_2$ Molekulargewicht 564,84

Weißes Pulver

Schmelzpunkt: 160°C

1H -NMR (in DMSO- d_6): δ 1,10 (t, 24H), 3,15 (q, 16H), 6,8–7,9 (m, 8Har).

Beispiel 5

Ein Teil des Monotetrapropylammoniumsalzes der 2,2'-DTDB (Synthese und Charakterisierung s. u.) wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, in 99 Teile Dialec S 309 eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte gemessen:

Aktivierdauer	Folgende q/m-Werte werden bei veränderter Luftfeuchtigkeit gefunden		
	[$\mu C/g$]	20% [$\mu C/g$]	90% [$\mu C/g$]
10 min.	+ 11	+ 10	+ 12
30 min.	+ 12	+ 7	+ 11
2 Std.	+ 10	+ 4	+ 10
24 Std.	+ 7	+ 2	+ 5

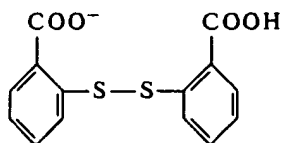
Wurden 2 Teile des Salzes in 98 Teile Dialec S 309 eingearbeitet, wurden folgende q/m-Werte gemessen:

Aktivierdauer	[$\mu C/g$]
10 min	+ 15
30 min	+ 15
2 Std.	+ 13
24 Std.	+ 8

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß anstelle von Tetramethylammoniumhydroxidlösung 101,7 g einer 20%igen wäßrigen Tetrapropylammoniumhydroxidlösung (0,10 Mol) verwendet werden.

Ausbeute: 48,7 g (99,0% der Theorie)

2,2'-Dithiodibenzoessäure-mono(tetrapropylammonium)salz der Formel



Tetrapropylammonium

$C_{26}H_{37}NO_4S_2$ Molekulargewicht 491,70

Weißes Pulver

Schmelzpunkt: 255°C

1H -NMR (in DMSO- d_6): δ 0,90 (t, 12H), 1,60 (m, 8H), 3,10 (m, 8H), 7,1–8,1 (m, 8H).

Beispiel 6

Ein Teil des Monotetrapropylammoniumsalzes der 2,2'-DTDB, das nach der Fällungsmethode statt nach der Neutralisationsreaktion hergestellt wurde, (Synthese und Charakterisierung s. u.) wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, in 99 Dialec S 309 eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte gemessen.

Aktivierdauer	[$\mu C/g$]
10 min	+ 10
30 min	+ 10
2 Std.	+ 9
24 Std.	+ 8

Synthese und Charakterisierung

In eine Lösung von 8,00 g Natriumhydroxid (0,20 Mol) in 800 ml Wasser werden bei Raumtemperatur unter Rühren 30,6 g 2,2'-Dithiodibenzoesäure (0,10 Mol) eingetragen und gelöst. Zu dieser Lösung gibt man eine Lösung von 26,6 g Tetrapropylammoniumbromid (0,10 Mol) in 300 ml Wasser. Anschließend wird eine Lösung von 3,65 g Chlorwasserstoff (0,10 Mol) in 100 ml Wasser langsam zugetropft, wobei das Produkt ausfällt. Die Reaktionsmischung wird 15 Stunden nachgerührt. Dann wird der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Umluftschrank bei 120°C getrocknet.

Ausbeute: 46,1 g (93,8% der Theorie)

2,2'-Dithiodibenzoesäuremono(tetrapropylammonium)salz der im Beispiel 5 wiedergegebenen Formel.

Weißes Pulver

Schmelzpunkt: 255°C

¹H-NMR (in DMSO-d₆): übereinstimmend mit dem Spektrum des Produktes des Beispiels 5.

Beispiel 7

1 Teil des Monotetrabutylammoniumsalzes der 2,2'-DTDB (Synthese und Charakterisierung s. u.) wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, in 99 Teile Dialec S 309 eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte gemessen:

Aktivierdauer	[μC/g]
10 min	+20
30 min	+20
2 Std.	+19
24 Std.	+16

Wurden 0,5 Teile des Salzes in 99,5 Teile Dialec S 309 eingearbeitet, erhielt man folgende q/m-Werte.

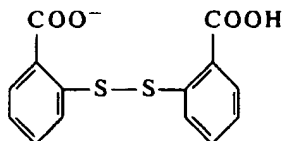
Aktivierdauer	[μC/g]
10 min	+13
30 min	+18
2 Std.	+18
24 Std.	+17

Synthese und Charakterisierung

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß anstelle von Tetramethylammoniumhydroxidlösung 65 g einer 40%igen wäßrigen Tetrabutylammoniumhydroxidlösung (0,10 Mol) verwendet werden.

Ausbeute: 54,3 g (99,1% der Theorie)

2,2'-Dithiodibenzoesäuremono(tetrabutylammonium)salz der Formel



Tetrabutylammonium

C₃₀H₄₅NO₄S₂ Molekulargewicht 547,81

Weißes Pulver

Schmelzpunkt: 228°C

¹H-NMR (in DMSO-d₆): δ 0,91 (t, 12H), 1,30 (m, 8H), 1,58 (m, 8H), 3,18 (m, 8H), 7,1–8,1 (m, 8Har).

Beispiel 8

Ein Teil des Monotetramethylguanidiniumsalzes der 2,2'-DTDB (Synthese und Charakterisierung s. u.) wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, in 99 Teile Dialec S 309 eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte gemessen:

Aktivierdauer	[$\mu\text{C/g}$]
---------------	---------------------

10 min	-7
30 min	-10
2 Std.	-12
24 Std.	-12

5

Synthese und Charakterisierung

30,6 g 2,2'-Dithiodibenzoesäure (0,10 Mol) werden in 600 ml Methanol angeschlämmt. Zu dieser Anschlammung gibt man unter Rühren bei ca. 5°C langsam tropfenweise eine Lösung von 11,5 g 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (0,10 Mol) in 35 ml Wasser.

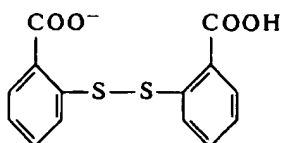
10

Die Reaktionslösung wird nach dem Einengen im Umluftschrank bei 120°C getrocknet. Anschließend wird gemahlen.

Ausbeute: 41,7 g (99,0% der Theorie)

15

2,2'-Dithiodibenzoesäure-mono(1,1,3,3-tetramethylguanidinium)salz der Formel



20

1,1,3,3-Tetramethylguanidinium

25

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ Molekulargewicht: 421,53

Weißes Pulver

Schmelzpunkt: 205°C

30

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 2,9 (s, 12H), 7,1 – 8,0 (m, 8Har), 8,1 (s, 2H)

Beispiel 9

Ein Teil des Ditetrabutylammoniumsalzes der 2,2'-DTDB (Synthese und Charakterisierung s. u.) wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, in 99 Teile Dialec S 309 eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte gemessen:

35

Aktivierdauer	[$\mu\text{C/g}$]
---------------	---------------------

10 min	+25
30 min	+22
2 Std.	+20
24 Std.	+15

40

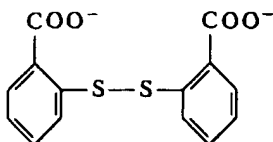
Synthese und Charakterisierung

45

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß anstelle von Tetramethylammoniumhydroxidlösung 130 g einer 40%igen wäßrigen Tetrabutylammoniumhydroxidlösung (0,20 Mol) verwendet werden.

Ausbeute: 87,5 g (99,8% der Theorie) 90%iges 2,2'-Dithiodibenzoesäuredi(tetrabutylammonium)salz der Formel

50



55

Di-Tetrabutylammonium

60

$\text{C}_{46}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ Molekulargewicht 789,27 zähfließendes Öl, nach längerem Stehen an der Luft wachsartige Masse mit 10 Massen% Wasser Schmelzpunkt ca. 45°C

$^1\text{H-NMR}$ (in DMSO- d_6): δ 0,92 (t, 24H), 1,30 (m, 16H), 1,58 (m, 16H), 3,19 (m, 16H), 6,95 – 7,85 (m, 8Har).

65

Beispiel 10

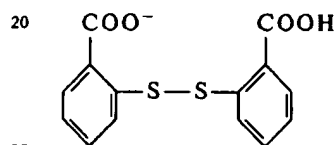
Ein Teil des Monotetrabutylphosphoniumsalzes der 2,2'-DTDB (Synthese und Charakterisierung s. u.) wurde,

wie in Beispiel 1 beschrieben, in 99 Teile Dialec S 309 eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte gemessen:

	Aktivierdauer	[$\mu\text{C/g}$]
5	10 min	+8
	30 min	+5
	2 Std.	+3
10	24 Std.	+3

Synthese und Charakterisierung

Es wird wie in Beispiel 8 verfahren mit dem Unterschied, daß anstelle von Tetrapropylammoniumbromid 33,9 g Tetrabutylphosphoniumbromid (0,10 Mol) verwendet wird.
 Ausbeute: 50,9 g (90,1% der Theorie)
 2,2'-Dithiodibenzoesäuremono(tetrabutylphosphonium)salz der Formel



Tetrabutylphosphonium

$\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{O}_4\text{PS}_2$ Molekulargewicht: 564,78

Weißes Pulver

Schmelzpunkt: 243°C

$^1\text{H-NMR}$ (in DMSO- d_6): δ 0,95 (t, 12H), 1,44 (m, 16H), 2,20 (m, 8H), 7,15–8,05 (m, 8Har).

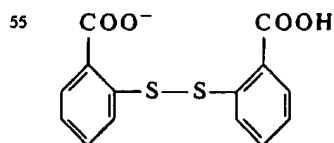
Beispiel 11

Ein Teil des Monotributylmethylammoniumsalzes der 2,2'-DTDB (Synthese und Charakterisierung s. u.) wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, in 99 Teile Dialec S 309 eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte gemessen:

	Aktivierdauer	[$\mu\text{C/g}$]
40	10 min	+1
	30 min	-1
	2 Std.	-5
45	24 Std.	-9

Synthese und Charakterisierung

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß anstelle von Tetramethylammoniumhydroxidlösung 54,4 g einer 40%igen wäßrigen Tributylmethylammoniumhydroxidlösung (0,10 Mol) verwendet werden.
 Ausbeute: 50,3 g (99,5% der Theorie)
 2,2'-Dithiodibenzoesäuremono(tributylmethylammonium)salz der Formel



Tributylmethylammonium

$\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{NO}_4\text{S}_2$ Molekulargewicht: 505,73

Weißes Pulver

Schmelzpunkt: 198°C

$^1\text{H-NMR}$ (in DMSO- d_6): δ 0,90 (t, 9H), 1,28 (m, 6H), 1,59 (m, 6H), 2,96 (s, 3H), 3,20 (m, 6H), 7,1–8,1 (m, 8Har).

Beispiel 12

Ein Teil des Monotrimethylbenzylammoniumsalzes der 2,2'-DTDB (Synthese und Charakterisierung s. u.) wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, in 99 Teile Dialec S 309 eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte gemessen:

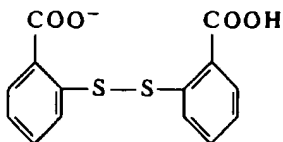
Aktivierdauer	[$\mu\text{C/g}$]
10 min	+ 21
30 min	+ 21
2 Std.	+ 16
24 Std.	+ 8

Synthese und Charakterisierung

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß anstelle von Tetramethylammoniumhydroxidlösung 47,7 g einer 35%igen methanolischen Benzyltrimethylammoniumhydroxidlösung (0,10 Mol) verwendet werden.

Ausbeute: 45,4 g (99,6% der Theorie)

2,2'-Dithiodibenzoesäuremonobenzyltrimethylammonium)salz der Formel



Benzyltrimethylammonium

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{S}_2$ Molekulargewicht: 455,59

Weißes Pulver

Schmelzpunkt: 164°C

$^1\text{H-NMR}$ (in DMSO- d_6): δ 3,07 (s, 9H), 4,59 (s, 2H), 7,1, —8,1 (m, 13Har 9).

Beispiel 13

1 Teil des Bariumsalzes der 2,2'-DTDB (Synthese und Charakterisierung s. u.) wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, in 99 Teile Dialec S 309 eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte gemessen:

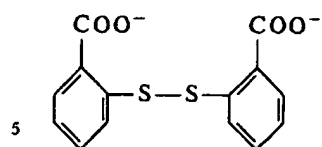
Aktivierdauer	[$\mu\text{C/g}$]
10 min	— 1
30 min	— 6
2 Std.	— 11
24 Std.	— 16

Synthese und Charakterisierung

In eine Lösung von 8,00 g Natriumhydroxid (0,20 Mol) in 350 ml Wasser werden bei Raumtemperatur unter Rühren 30,6 g 2,2'-Dithiodibenzoesäure (0,10 Mol) eingetragen und gelöst. Zu dieser Lösung gibt man eine Lösung von 24,5 g Bariumchlorid-Dihydrat (0,10 Mol) in 70 ml Wasser. Die Reaktionsmischung wird 15 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, wobei das Produkt ausfällt. Man stellt die Reaktionsmischung noch 24 Stunden in den Kühlschrank bei +4°C, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser und trocknet ihn im Umluftschrank bei 120°C.

Ausbeute: 36,5 g (82,6% der Theorie)

2,2'-Dithiodibenzoesäurebariumsalz der Formel



Barium⁺⁺

10 $C_{14}H_8BaO_4S_2$ Molekulargewicht 441,67

Weißes Pulver

Schmelzpunkt: 330°C

IR (KBr): 1587, 1570, 1535, 1384, 1277, 1036, 840, 742 und 705 cm^{-1} .

Beispiel 14

Ein Teil der 2,2'-DTDB wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, in 99 Teile Dialec S 309 eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte gemessen:

20

Aktivierdauer	[$\mu C/g$]
10 min	-8
30 min	-13
25 Std.	-18
24 Std.	-24

Beispiel 15

30 Ein Teil der 4,4'-Dithiodibenzoessäure wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, in 99 Teile Dialec S 309 eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte gemessen:

35

Aktivierdauer	[$\mu C/g$]
10 min	-1
30 min	-2
2 Std.	-2
24 Std.	+10

Beispiel 16

40 Ein Teil des Monotetramethylammoniumsalzes der 4,4'-Sulfonyldibenzoessäure (Synthese und Charakterisierung s. u.) wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, in 99 Teile Dialec S 309 eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte gemessen:

45

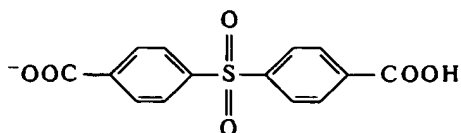
Aktivierdauer	[$\mu C/g$]
10 min	-2
30 min	-2
50 Std.	-1
24 Std.	-13

Synthese und Charakterisierung

55 Es wird wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß anstelle von 2,2'-Dithiodibenzoessäure 30,6 g 4,4'-Sulfonyldibenzoessäure (0,10 Mol) und anstelle von Tetramethylammoniumhydroxidlösung 65 g einer 40%igen wäßrigen Tetrabutylammoniumhydroxidlösung (0,10 Mol) verwendet werden.

Ausbeute: 54,3 g (99,1% der Theorie)

4,4'-Sulfonyldibenzoessäuremono(tetrabutylammonium)salz der Formel



65 Tetrabutylammonium

$C_{30}H_{45}NO_6S$ Molekulargewicht: 547,75

Weißes Pulver

Schmelzpunkt: 188°C

1H -NMR (in DMSO- d_6): δ 0,90 (t, 12H), 1,30 (m, 8H), 1,55 (m, 8H), 3,15 (m, 8H), 7,8–8,2 (2d 8Har).

Vergleichsbeispiel

100 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen Tonerbindemittels Dialec S 309 wurden ohne weitere Zusatzstoffe, wie in Beispiel 1 beschrieben, 30 min. in einem Knetter geknetet, und anschließend gemahlen, klassifiziert und an einem q/m-Meßstand vermessen.

In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte bestimmt:

Aktivierdauer	[$\mu C/g$]
10 min	–4
30 min	–12
2 Std.	–27
24 Std.	–48

Beispiel 17

Ein Teil des in Beispiel 7 aufgeführten Monotetrabutylammoniumsalzes der 2,2'-DTDB wurde zusammen mit 30 Teilen Tiona RCL 628 (TiO_2 der Fa. SCM, England), wie in Beispiel 1 beschrieben, in 69 Teile Crylcoat 430 (Carboxylgruppenhaltiges Polyesterharz der Firma UCB, Belgien) eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte gemessen:

Aktivierdauer	[$\mu C/g$]
10 min	–6
30 min	–6
2 Std.	–5
24 Std.	–4

Beispiel 18

Ein Teil des in Beispiel 7 aufgeführten Monotetrabutylammoniumsalzes der 2,2'-DTDB wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, in 99 Teile Crylcoat 430 eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte gemessen:

Aktivierdauer	[$\mu C/g$]
10 min	–7
30 min	–6
2 Std.	–5
24 Std.	–4

Vergleichsbeispiel

100 Teile des Polyesterharzes Crylcoat 430 wurden ohne weiteren Zusatzstoff, wie in Beispiel 1 beschrieben, geknetet, gemahlen, klassifiziert und anschließend vermessen.

In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte bestimmt:

Aktivierdauer	[$\mu C/g$]
10 min	–20
30 min	–15
2 Std.	–8
24 Std.	–4

Beispiel 19

Ein Teil des in Beispiel 5 aufgeführten Monotetrapropylammoniumsalzes der 2,2'-DTDB wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, in 99 Teile Atlac T 500 (Polyesterharz auf Basis Bisphenol-A-Fumarat, Atlas Chemicals, Belgien) eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte gemessen:

Aktivierdauer	[$\mu\text{C/g}$]
---------------	---------------------

10 min	-1
30 min	-1
2 Std.	-0,5
24 Std.	+2

Vergleichsbeispiel

100 Teile des in Beispiel 19 beschriebenen Bindemittels Atlac T 500 wurden ohne weitere Zusatzstoffe, wie in Beispiel 1 beschrieben, 30 min. in einem Knetter geknetet, anschließend gemahlen, klassifiziert und an einem q/m-Meßstand vermessen. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte [$\mu\text{C/g}$] gemessen:

Aktivierdauer	[$\mu\text{C/g}$]
---------------	---------------------

10 min	-28
30 min	-27
2 Std.	-23
24 Std.	-14

Beispiel 20

0,5 Teile des in Beispiel 5 eingesetzten Monotetrapropylammoniumsalzes der 2,2'-DTDB wurden analog, wie in Beispiel 1 beschrieben, homogen in 99,5 Teile eines Pulverlackbindemittels (^RAlftalat AN 757 der Hoechst AG, Polyesterharz) eingearbeit. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte [$\mu\text{C/g}$] gemessen:

Aktivierdauer	[$\mu\text{C/g}$]
---------------	---------------------

10 min	-21
30 min	-20
2 Std.	-13
24 Std.	-6

Vergleichsbeispiel

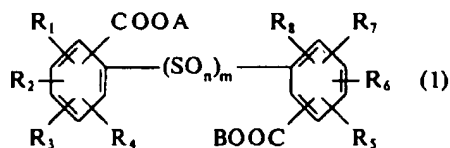
100 Teile des in Beispiel 20 beschriebenen Pulverlackbindemittels Alftalat AN 757 wurden ohne weitere Zusatzstoffe, wie in Beispiel 1 beschrieben, 30 min. in einem Knetter geknetet, und anschließend gemahlen, klassifiziert und an einem q/m-Meßstand vermessen. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte [$\mu\text{C/g}$] gemessen:

Aktivierdauer	[$\mu\text{C/g}$]
---------------	---------------------

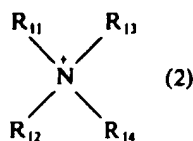
10 min	-35
30 min	-32
2 Std.	-24
24 Std.	-13

Patentansprüche

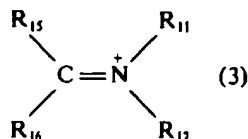
1. Verwendung von Aryl- und Aralkylsulfid-, -sulfoxid- oder -sulfonverbindungen der allgemeinen Formel (1)



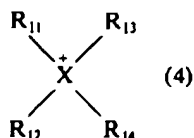
einzelnen oder in Kombination als Ladungssteuermittel für elektrophotographische Toner und Entwickler sowie als Ladungssteuermittel für Pulver und Pulverlacke, wobei in der Formel (1) m = 1, 2 oder 3 und n = 0, 1 oder 2 bedeuten, und wobei A und B unabhängig voneinander Wasserstoffatome, die entsprechenden Äquivalente eines Metallions, ferner Ammonium-, Immonium- bzw. Guanidiniumionen der allgemeinen Formel



oder



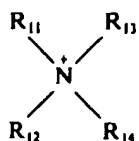
oder ein Phosphonium-, Arsonium- oder Stilboniumion der allgemeinen Formel



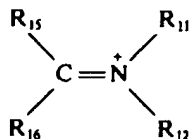
mit $X = P, As, \text{ oder } Sb$ bedeuten, worin $R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}$ unabhängig voneinander Wasserstoffatome oder Reste auf Basis eines Kohlenwasserstoffes, der durch Heteroatome unterbrochen sein kann, und R_{15}, R_{16} unabhängig voneinander Wasserstoffatome, ein Halogenatom, Alkoxy-, $-NH_2$, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Reste auf Basis eines Kohlenwasserstoffes darstellen und wobei R_1 bis R_8 , unabhängig voneinander, jeweils ein Wasserstoffatom oder einen Rest auf Basis eines Kohlenwasserstoffes, der durch Heteroatome unterbrochen sein kann, oder Halogenatome, Alkoxy-, Nitro-, Cyano-, Sulfon-, Sulfonsäureester-, Carbonsäureester-, Hydroxyl- oder $NR_{21}R_{22}$ -Gruppen bedeuten, wobei R_{21} und R_{22} unabhängig voneinander Wasserstoffatome oder Reste auf Basis eines Kohlenwasserstoffes sind, wobei zwei der Reste R_1 bis R_4 bzw. R_5 bis R_8 bzw. R_{11} und R_{13} bzw. R_{11} und R_{15} sich unabhängig voneinander zu einem Ringsystem zusammenschließen können, und wobei die Verbindungen auch als Mischkristalle auf Basis verschiedener Anionen und/oder Kationen vorliegen können.

2. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der in Anspruch 1 genannten Formel (1) R_1 bis R_8 unabhängig voneinander Wasserstoffatome, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, Alkoxylen $[C_1-C_4]$ -Gruppen, Polyalkoxylengruppen der allgemeinen Formel $-[Alkyl(C_1-C_5)-O]_n-R$, worin R ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl(C_1-C_4)- oder Acylgruppe und n eine Zahl von 1 bis 10 bedeuten, ferner ein- oder mehrkernige cycloaliphatische Reste von 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein- oder mehrkernige aromatische oder araliphatische Reste darstellen, oder Fluor-, Chlor- oder Bromatome oder eine Nitro-, Cyano-, Sulfon-, Sulfonsäureester-, Carbonsäureester-, Hydroxyl- bzw. $NR_{21}R_{22}$ -Gruppen bedeuten, wobei R_{21}, R_{22} unabhängig voneinander ein H-Atom oder Alkyl(C_1-C_4)-Gruppen bedeuten, wobei die genannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Reste durch Carbon- oder Sulfonsäuregruppen, deren Salze bzw. Amide oder Ester, Alkyl(C_1-C_4)-, Hydroxy-, Alkoxy(C_1-C_4)-gruppen, primäre sekundäre oder tertiäre Aminogruppen sowie durch Fluor-, Chlor- oder Bromatome substituiert sein können und die genannten aliphatischen Reste sowie die cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Ringsysteme ein oder mehrere Heteroatome enthalten können und zwei Reste R_1 bis R_4 bzw. R_5 bis R_8 sich unabhängig voneinander zu einem gesättigten oder ungesättigten 5- bis 7gliedrigen Ringsystem zusammenschließen können, das weitere Heteroatome enthalten sowie substituiert und/oder durch Ankondensation von oder Verbrückung zu weiteren Ringsystemen modifiziert sein kann.

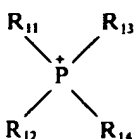
3. Verwendung von Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß in der in Anspruch 1 genannten Formel (1) A und B unabhängig voneinander Wasserstoffatome, die entsprechenden Äquivalente eines Calcium-, Magnesium-, Barium-, Aluminium-, Chrom-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel, Kupfer- oder Zinkions Ammonium- bzw. Immoniumionen der allgemeinen Formeln



bzw.



oder Phosphoniumionen der allgemeinen Formel



bedeuten, worin R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoffatome, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen von 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, Oxyethylgruppen der allgemeinen Formel $-(CH_2-CH_2-O)_n-R$, worin R ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl(C_1-C_4)- oder Acylgruppe, und n eine Zahl von 1 bis 10 bedeuten, ferner ein- oder mehrkernige cycloaliphatische Reste von 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein- oder mehrkernige aromatische oder araliphatische Reste darstellen, wobei die aliphatischen, araliphatischen und aromatischen Reste durch Hydroxy-, Alkyl(C_1-C_4)-, Alkoxy(C_1-C_4)-gruppen, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, ferner durch Säureamidgruppen sowie durch Fluor-, Chlor- oder Bromatome substituiert sein können, R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder Bromatome oder Alkyl(C_1-C_6)-, Alkoxy(C_1-C_6)-, $-NH_2$ oder primäre oder sekundäre Aminogruppen bedeuten, wobei sich R_{11} und R_{13} bzw. R_{11} und R_{15} zu einem gesättigten oder ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten Ringsystem mit 5 bis 7 Atomen, das weitere Heteroatome enthalten kann, zusammenschließen können.

4. Verwendung von Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der in Anspruch 1 genannten Formel (1) für den Fall, daß $m=1$ ist, $n=1$ oder 2 bedeutet, und für den Fall, daß $m=2$ oder 3 ist, $n=0$ bedeutet.

5. Verwendung von Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der in Anspruch 1 genannten Formel (1) die Substituenten $-COOA$ und $-COOB$ in 2,2'- bzw. 4,4-Position zueinander stehen.

6. Verwendung von Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Verbindungen einzeln oder in Kombination in einer Konzentration von etwa 0,01 bis etwa 30 Gewichtsprozent einsetzt.

7. Verwendung von in mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 genannten Verbindungen als Ladungssteuermittel in Tonern und Entwicklern bzw. als Bestandteil von Beschichtungen von Carriern in Entwicklern, die zum elektrophotographischen Kopieren oder Vervielfältigen von Vorlagen sowie zum Drucken von elektronisch, optisch oder magnetisch gespeicherten Informationen oder im Colorproofing eingesetzt werden.

8. Verwendung von mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 genannten Verbindungen einzeln oder in Kombination als ladungsverbessernde Mittel in Pulvern oder Lacken zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk, insbesondere in triboelektrisch bzw. elektrokinetisch versprühten Pulverlacken.